

# 촉매 열수탄화(Hydrothermal carbonization)공정을 이용한 폐목재의 고품연료 제조 및 특성 연구

주보경\*, 연혜진, 이상일, 안수정, 이경재\*\*, 장은석, 원종철

## Conversion of Wood Waste into Solid Biofuel Using Catalytic HTC Process

Bokyoung Joo\*, Hyejin Yeon, Sangil Lee, Soojeung Ahn, Kyeongjae Lee\*\*, Eunsuk Jang and Jongchoul Won

### Abstract

The objective of this work is to produce solid biofuel from sawdust using the HTC (Hydrothermal carbonization) process. The HTC process of feedstock involves the raw material coming into contact with high temperature and pressurized water. The HTC process could produce gaseous, liquefied and solid products, but this study focused on solid product only as an alternative to coal. In this study, sawdust used for a feedstock and its moisture content was under 5%. Water was added with the feedstock to raise moisture content to 80% and also used catalysts. The HTC process was performed at temperature range from 200 to 270°C and reaction time was 15 to 120 min. Rising temperature resulted in increasing the higher heating value (HHV) of HTC product. In case of adding catalyst, HHV of solid biofuel was higher and reaction occurred at lower temperature and pressure. Also, HTC solid product had been characterized and found to be hydrophobic, increased HHV (over 40%), and pelletized easily compared to raw material.

### Key words

Hydrothermal carbonization(열수탄화), Solid biofuel(바이오 고품연료), Wood waste(폐목재), Catalyst(촉매), Hydrophobic(소수성)

(접수일 2014. 4. 21, 수정일 2014. 6. 11, 게재확정일 2014. 6. 11)

\* 신명산업(주) 융합기술연구소 (SHIN MYOUNG R&DB Center for Convergence Technologies)

■ E-mail : bkjoo@smrddb.com ■ Tel : (031)750-0491 ■ Fax : (031)750-0494

\*\* 신명산업(주) 융합기술연구소 (SHIN MYOUNG R&DB Center for Convergence Technologies)

■ E-mail : kjleesw@smrddb.com ■ Tel : (031)750-0491 ■ Fax : (031)750-0494

### Subscrip

HHV : higher heating value

L, R : left, right

### 1. 서론

Hydrothermal carbonization(HTC, 열수탄화)는 재료와 함께 혼합된 물이 임계(374.2°C) 이하 온도(Subcritical temperature, 150~300°C)에서 기화하면서 생성되는 수증기압

에 의해 바이오매스의 주 성분인 셀룰로오스의 긴 탄화수소 사슬을 열분해시킴으로써 저분자 탄화물(즉, carbon-rich)로 변환시키는 기술이다.<sup>(1,2)</sup> 이때 원료의 내부에 침투된 물이 비극성 용매와 같은 역할을 하게 되므로 열수탄화를 습식탄화(Wet Torrefaction)라고도 한다.<sup>(3)</sup> 또한, 열수탄화는 함수율이 높은 바이오매스의 경우에도 별도의 건조과정 필요 없이 재료 자체 함수율을 이용한 탄화가 가능하므로 초기 원료의 함수율에 영향을 받지 않는 기술이라 할 수 있다.<sup>(4)</sup>

열수탄화의 원리는 셀룰로오스들이 열분해 되면서 고열량을 가지는 고형물로 전환되게 되는데 반응기 내부에서는 가수분해, 응축, 탈카르복실화와 탈수반응 등 여러가지 반응들이 복합적으로 이뤄지면서 바이오차(Biochar)와 같은 고형의 연료(Solid fuel)를 생성하게 되는 것이다.<sup>(5,6)</sup> 또한, 열수탄화 기술은 본 연구와 같이 biochar나 biocoal 과 같은 고형연료 제조 목적으로 사용될 수도 있으나, 액상연료인 바이오 에탄올을 제조하기 위한 셀룰로오스 전처리 공정으로 사용되기도 한다.

이러한 열수탄화 공정에 촉매를 첨가하면 반응온전조건을 다소 개선시키거나, 최종산물의 특성을 더욱 부각시켜줄 수 있는 효과를 기대할 수 있다. Joan G. Lynam<sup>(7)</sup>의 연구에서는 LiCl과 acetic acid의 혼합촉매를 사용함으로써 동일조건에서 발생하는 자생압력을 낮춰 온전조건을 개선한다는 연구 결과를 발표하였으며, Maria M. Titirici et al.(2007)<sup>(8)</sup>의 연구에 따르면 산을 추가하여 낮은 pH의 조건이 형성되면 CO<sub>2</sub>의 발생량이 줄어들 수 있다고 밝히고 있다. 또한, 김대영(2003)<sup>(9)</sup>의 연구에서는 황산을 탈수촉매제 역할을 위하여 사용한 사례도 있다.

그러나 여러 문헌에서와 같이, 촉매를 사용하는 경우, 촉매 특성에 따른 반응기 내부의 부식 문제, 반응생성물이 배출되었을 시 환경적인 측면에서의 영향, 촉매 회수 가능성 및 재사용 가능 여부 등의 또 다른 문제를 야기 시킬 수 있기에, 이들을 종합적으로 판단하여 사용이 가능한 촉매를 선정하는 것이 매우 중요하다.

본 연구는 폐목재에 열수탄화기술을 적용하여 폐기물 처리와 동시에 에너지자원화가 가능한 고열량의 고형연료 제조방법을 제시하고자 한다. 또한, 제조한 고형물의 연료로서의 가치를 평가하기 위하여 탄화 고형물의 발열량, 조성성분, 휘발성 및 고정탄소율, 흡습성 등을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에 사용된 폐목재 재료는 경기도에 위치한 S 가구 제조 공장에서 수거하여 분쇄기를 이용하여 톱밥형태로 분쇄한 후 사용하였다.

촉매로는 chloride 계열의 FeCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, LiCl, AlCl<sub>3</sub> 금속염과 산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)을 1개 또는 그 이상을 혼합하여 증류수에 용해시킨 뒤 2g/L 농도의 수용액을 이용하였다. 열수탄화 반응기는 Steel 재질의 폐쇄형 고온고압반응기(2L)를 사용하였고 가열하기 위해 heating jacket을 반응기에 씌워 설정 반응온도까지 도달하도록 하였다.

### 2.2 실험

폐목재 재료와 증류수는 중량비 1:5(함수율 80% 이상)가 되도록 섞은 후 촉매용액과 함께 열수탄화 반응기 안에 넣은 후 폐쇄하였다.

Heating jacket의 승온 속도를 5°C/min으로 하여 설정 온도(200~270°C)에 이르도록 한 뒤, 1시간동안 온도를 유지시켜 반응이 진행되도록 하였다. 반응시간이 종료 되면, 반응기를 실온으로 냉각시켜 반응기 내 기체를 배출한 후 뚜껑을 열어 탄화고형물과 액상을 분리한 후 고형물을 105°C 오븐에서

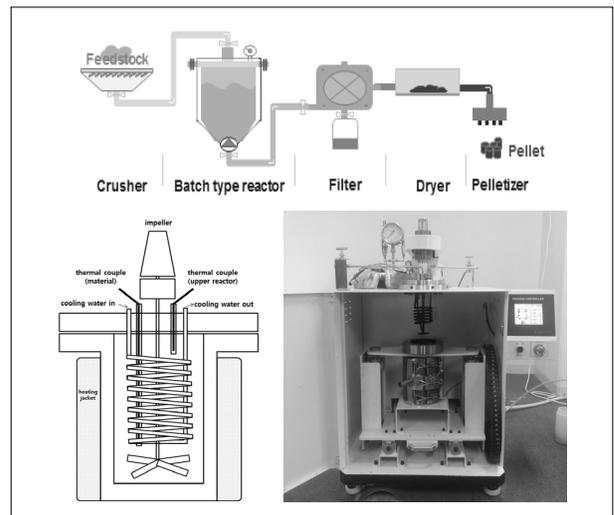


Fig. 1 Schematic diagrams and batch reactor (2L) of HTC process

4시간 건조하였다.

탄화전후 고형물의 변화를 관찰하고자 주사전자현미경(JEOL, JSM-7000F)과 적외선 분광(Perkin Elmer, Spectrum I system)분석을 진행하였고, 건조한 탄화 고형물은 고형원료로 적용하고자 연료의 특성을 파악하기 위하여 고위발열량(Parr, 6100), 원소분석(CE Instrument, Flash EA1112), 공업분석(ASTM D3172-07a 방법)을 진행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 고열량 고형연료의 제조

##### 3.1.1 탄화 후 고형물의 구조 변화

주사전자현미경으로 측정된 자료(Fig. 2)를 살펴보면, 탈수반응에 의해 폐목재 탄화물(240°C)의 표면이 폐목재 원료의 표면보다 매우 거칠어진 모습을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과를 알아보고자 폐목재와 열수탄화 고형물(240°C)을 적외선분광기(FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)로 측정하여 구조를 비교하여 보았다.

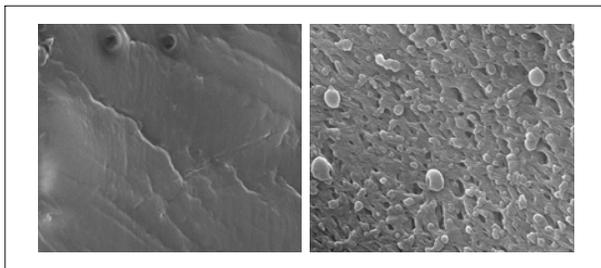


Fig. 2 FE-SEM (×50,000); sawdust (L), HTC product (R)

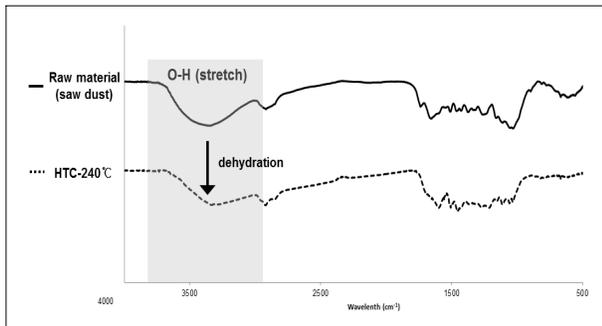


Fig. 3 FT-IR spectrum of sawdust and HTC product

측정 결과(Fig. 3), O-H 작용기(3500cm<sup>-1</sup> 부근)에 해당하는 열수탄화물(240°C)의 peak가 폐목재의 peak보다 열수탄화 후 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 탄화물 중의 O-H 함량이 감소한 것을 의미하며, 열수탄화 공정시 가수분해 반응에 기인한 것으로 생각된다.

##### 3.1.2 반응조건에 따른 발열량 변화

반응온도 및 반응시간을 달리 하여 열수탄화 시킨 고형물의 발열량(Calory, HHV; Higher Heating Value) 및 질량수

Table 1. Property of HTC products by temperature and reaction time

HTC	Calory (kcal/kg)	Mass yield (%)
sawdust	4,323	-
200°C-60min	5,161	67.8
210°C-60min	5,182	67.8
220°C-60min	5,453	58.7
230°C-60min	5,965	45.2
240°C-60min	6,420	43.4
250°C-60min	6,578	41.8
260°C-60min	6,781	40.9
270°C-60min	6,834	41.6
HTC	Calory (kcal/kg)	Mass yield (%)
sawdust	4,323	-
240°C-15min	5,841	52.7
240°C-30min	6,036	48.0
240°C-45min	6,300	45.7
240°C-60min	6,420	45.1
240°C-120min	6,720	41.6

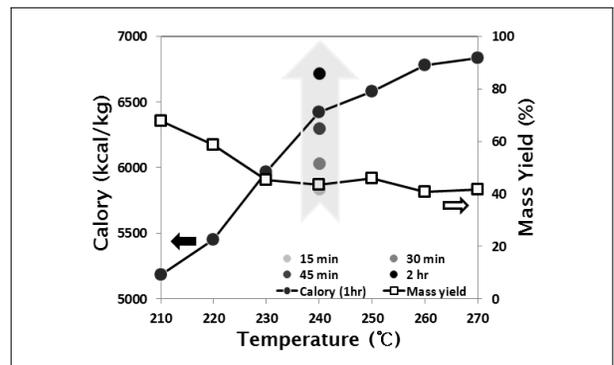


Fig. 4 Calory and mass yield of HTC products by reaction temperature and time

율에 대한 값을 Table 1과 Fig. 4에 나타내었다. 열수탄화 고형물의 발열량은 반응온도가 증가함에 따라 함께 증가하였으나 질량회수율은 감소하였다. 반응온도 200~240°C에서 탄화물의 발열량은 급격히 증가하였으나, 240°C 이후에는 발열량 증가에 대한 현저한 차이가 없었으며, 질량 회수율 또한 급격히 감소하지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 발열량과 고형물 회수율을 고려한 탄화반응 적정온도를 240°C로 고정하여 반응시간에 따른 발열량의 변화를 관찰하였다. Table 1에서와 같이 반응시간 증가에 따라 발열량 또한 증가하는 것을 알 수 있었다.

### 3.1.3 촉매 적용에 따른 발열량 변화

열수탄화 공정에 촉매를 첨가하여 각 촉매별 효과를 실험하였다.

본 연구에서는 열수탄화반응 중의 가수분해 반응을 더욱

Table 2. Effect of catalyst on HTC products

Catalyst	Temp. (°C)	Time (hr)	Calory (kcal/kg)	Mass yield (%)
sawdust	-	-	4,323	-
non-catalyst	240	1	6,420	43,4
non-catalyst	220	1	5,453	58,7
FeCl <sub>3</sub>	220	1	5,339	65,2
CaCl <sub>2</sub>	220	1	6,056	50,1
LiCl	220	1	4,694	71,3
AlCl <sub>3</sub>	220	1	4,406	80,5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	220	1	5,601	54,6
CaCl <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	220	1	6,384	46,0

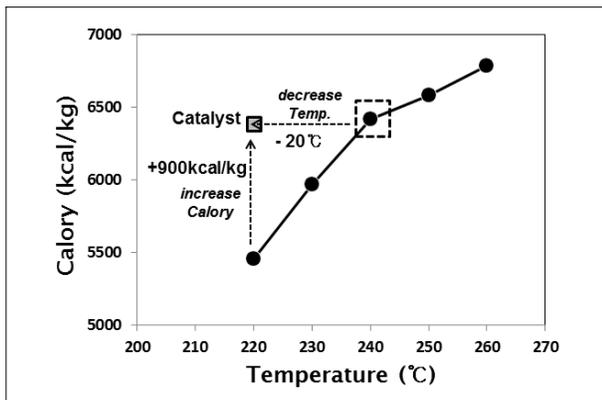


Fig. 5 Improvement of HTC reaction condition by catalyst

촉진시키기 위하여 염소계 금속염과 산(acid)을 첨가한 후 발열량의 변화를 살펴보았다. 사용된 촉매 중, CaCl<sub>2</sub>의 발열량 증가 효과가 가장 뛰어났으며, CaCl<sub>2</sub>에 산 촉매(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)를 추가하여 pH를 1.5~2.0로 낮추어 사용한 경우 가장 높은 발열량의 증가를 보였다(Table 2, Fig. 5).

그러나, 반응 후 탄화 여액의 pH는 4.5~5.5로 촉매를 이용하지 않고 물만 가하였을때의 pH와 동일한 수준이었다. 이는 산촉매가 열수탄화 반응에만 관여 할 뿐 열수탄화 고형물의 pH에는 무관함을 알 수 있다. 이러한 촉매 이용 효과는 낮은 온도에서 고열량의 고형연료를 생산해 낼 수 있으므로, 열원을 이용한 운전비용 절감의 가능성을 기대할 수 있겠다.

## 3.2 고형연료 특성 분석

### 3.2.1 탄화 고형물의 연료비 변화

폐목재의 열수탄화 고형물을 고형연료로 적용하고자 공업 분석(수분, 휘발분, 회분, 고정탄소비율)을 ASTM D3172-07a에 따라 측정하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서와 같이, 탄화 반응 온도가 증가할수록 탄화 고형물 중의 휘발분은 감소하고 고정탄소가 증가하면서 발열량도 증가하였다. 이와 같은 휘발분에 대한 고정탄소의 비율을 연료비(식 (1))로 나타내어 연료로서의 성능을 비교하였을 때, 270°C에서 탄화 시킨 고형물은 원재료의 약 6배정도 연료비가 증가하였다. 즉, 열수탄화 반응을 통해, 원재료를 구성하는 물질 중, 연료성능에 저해가 되는 휘발분이 제거되고 고정탄소의 함량을 증가시켜 연료 효율을 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

Table 3. Proximate analysis of HTC products

(%)	Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	Fuel ratio	Calory (kcal/kg)
Sawdust	4,9	1,6	81,9	11,6	0,14	4,323
2001H	2,7	1,4	73,7	22,2	0,30	5,161
2101H	2,3	1,6	72,5	23,6	0,33	5,182
2201H	2,1	1,6	71,9	24,4	0,34	5,453
2301H	1,7	1,4	63,8	33,1	0,52	5,965
2401H	0,8	1,4	62,2	35,6	0,57	6,420
2501H	0,8	1,5	58,7	39,0	0,66	6,578
2601H	0,6	1,4	55,7	42,3	0,76	6,781
2701H	0,7	1,1	52,3	45,9	0,88	6,834

$$\text{연료비 (fuel ratio)} = \frac{\text{Fixed carbon}(\%)}{\text{Volatile ratio}(\%)}\% \quad (1)$$

### 3.2.2 탄화 고형물의 조성변화

폐목재의 열수탄화 반응 후 조성성분 함량 변화를 알아보고자 원소분석을 진행하였고 그 결과는 Table 4와 같다.

열수탄화 후 폐목재의 산소(O), 수소(H)의 함량이 줄어든 반면 탄소(C)의 함량은 증가하였고, 탄화반응 온도가 증가함에 따라 조성의 함량 변화는 더욱 두드러지게 나타나는 것을 확인하였다.

이와 같은 결과를 통해, 연료의 성숙도를 알아보고자 H/C와 O/C 비를 이용하여 Van Krevelen diagram을 나타내 보았다.

Fig. 6에서와 같이, 폐목재의 H/C와 O/C 은 바이오매스 구간에 속해 있으나, 점차 열수탄화 반응 온도가 증가함에 따라 그에 따른 탄화물의 H/C와 O/C 조성비가 석탄의 조성비

Table 4. Elementary analysis of HTC products

HTC	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	H/C	O/C
Sawdust	45.4	5.7	39.0	3.6	1.50	0.64
200-1H	54.2	5.7	30.0	2.5	1.26	0.42
210-1H	53.2	5.5	31.7	2.3	1.24	0.45
220-1H	55.2	5.5	29.4	2.7	1.18	0.40
230-1H	58.5	5.4	27.1	3.7	1.10	0.35
240-1H	63.4	5.1	22.0	4.1	0.96	0.23
250-1H	64.7	5.4	17.6	5.2	1.00	0.20
260-1H	68.8	5.5	17.3	4.3	0.96	0.19
270-1H	70.7	5.2	15.7	4.4	0.88	0.17

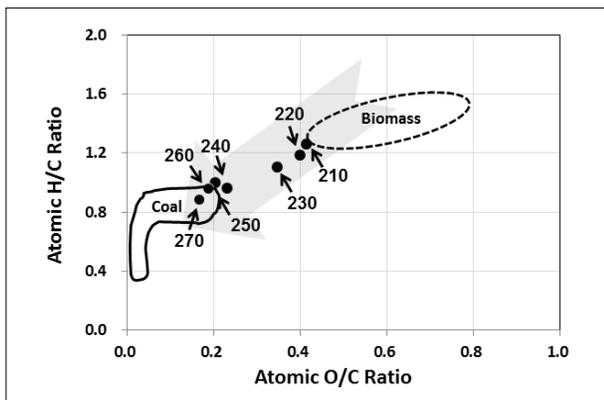


Fig. 6 Atomic H/C AND O/C ratio of HTC products

와 유사하게 변화하는 것을 Van Krevelen diagram을 통해 알 수 있었다. 따라서, 열수탄화 고형물은 저급의 석탄연료와 비슷한 조성비를 갖는 고형연료가 될 수 있음을 확인하였다.

### 3.2.3 흡습특성의 변화

탄화 고형물의 흡습성 정도를 알아보기 위하여 폐목재와 열수탄화 고형물을 펠릿으로 만들어 물에 잠기게 한 후 일정 시간을 두고 흡습 정도를 관찰하였다.

폐목재의 펠릿의 경우, 물을 흡습하면서 펠릿이 부풀어 오르다가, 형태가 무너지면서 물에 쉽게 풀어지는 모습을 보였다. 그러나 열수탄화 펠릿은 시간이 경과함에도 계속 그 형태를 유지하였다. 흡습성 실험 결과 원래의 목재 특성과는 달리 탄화 후 고형물은 소수성을 갖는 물질로 변화 되었고, 이러한 소수성은 연료의 이송 및 저장을 용이하게 할 수 있는 고형연료로서의 중요한 물성이다.

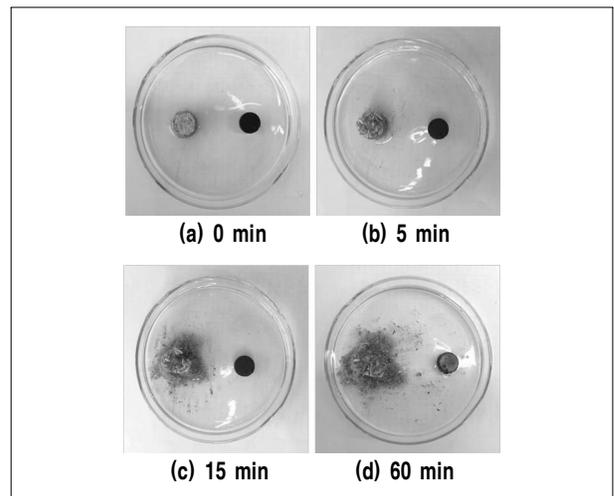


Fig. 7 Test of property of wetproof ; Wood pellet (L) and Pellet of HTC (240°C) product (R)

## 4. 결론

본 연구에서는 열수탄화 반응을 이용하여 유기성 자원인 폐목재를 고형연료로 전환하는 기술을 개발하고자 하였다. 연구결과 폐목재는 탄화반응온도의 증가에 따라 발열량 및 고정탄소가 증가되었으며, 열수탄화 후 소수성을 갖는 등의 물성 변화로 고형연료로서의 우수한 특성을 갖게 되는 것을

확인하였다.

또한, 축매를 적용할 경우, 220℃의 반응조건에서 무축매 240℃조건에서와 유사한 발열량을 보임으로써, 반응온도를 20℃ 낮추는 효과를 얻을 수 있었다. 이러한 축매열수탄화 공정으로 향후 운전비용 절감 및 회분식이 아닌 연속장비 설계로 장비 비용 절감 효과를 기대할 수 있다. 향후, 열수탄화 반응을 이용하여 음식물쓰레기와 같은 고함수 유기성 폐자원의 고품연료화 제조 연구 및 열수탄화 반응 후 액상처리 기술에 대한 연구가 더욱 진행되어야 하겠다.

## 사 사

이 연구는 중소기업청 기술혁신개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## References

- [1] Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes, 2009, "Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides", *Chem. Eur. J.*, Vol. 15, pp. 4195–4203.
- [2] M. Sevilla, A. B. Fuertes, 2009, "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose", *Carbon*, Vol. 47, pp. 2281–2289.
- [3] Wei Yan, Jason T. Hastings, Tapas C. Acharjee, Charles J. Coronella and Victor R. Vásquez, 2010, "Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass", *Energy Fuels*, Vol. 24, pp. 4738–4742.
- [4] Shimin Kang, Xianglan Li, Juan Fan and Jie Chang, 2012, "Solid fuel production by hydrothermal carbonization of black liquor", *BioresourceTechnology*, Vol. 110, pp. 715–718.
- [5] 배선영, 고은솔, 2011, "열수탄화반응으로 제조한 배추의 바이오차를 이용한 납과 아연의 흡착", *한국환경분석학회지*, Vol. 14, No. 4, pp. 228–233.
- [6] Wei Yan, Tapas C. Acharjee, Charles J. Coronella and Victor R. Vasquez, 2009, "Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol. 28, No. 3, pp. 435–440.
- [7] Joan G. Lynam, Charles J. Coronella, Wei Yan, Mohammad T. Reza, Victor R. Vasquez, 2011, "Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass", *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 6192–6199.
- [8] Maria M. Titirici, Arne Thomas, Shu-Hong Yu, Jens-O. Muller and Markus Antonietti, 2007, "A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization", *Chem. Mater.*, Vol. 19, pp. 4205–4212.
- [9] 김대영, 2003, "황산첨가 셀룰로오스의 탄화에서 승온속도의 영향", *한국산림바이오에너지학회*, 22권, 1호, pp. 37–43.

**주 보 경**



1998년 홍익대학교 화학공학과 공학사  
2007년 경희대학교 화학과 이학석사

현재 신명산업(주) 융합기술연구소 책임연구원  
(E-mail : bkjoo@smrddb.com)

**연 혜 진**



2010년 건국대학교 환경공학과 공학사  
2012년 건국대학교 환경공학과 공학석사

현재 신명산업(주) 융합기술연구소 책임연구원  
(E-mail : hjin6970@smrddb.com)

**이 상 일**



2008년 고려대학교 환경시스템공학과 공학사  
2010년 고려대학교 환경공학과 공학석사

현재 신명산업(주) 융합기술연구소 선임연구원  
(E-mail : silee@smrddb.com)

**안 수 정**



1998년 연세대학교 환경과학과 이학사  
2000년 연세대학교 도시공학과 공학석사  
2010년 연세대학교 토목환경공학과 공학박사

현재 신명산업(주) 융합기술연구소 책임연구원  
(E-mail : soojeung@smrddb.com)

**이 경 재**



1989년 충남대학교 재료공학과 공학사  
1992년 충남대학교 재료공학과 공학석사  
1999년 충남대학 재료공학과 공학박사

현재 신명산업(주) 융합기술연구소 소장  
(E-mail : kjleesw@smrddb.com)

**장 은 석**



2002년 한림대학교 환경공학과 학사  
2004년 한림대학교 환경공학과 석사  
2013년 아주대학교 환경공학과 박사 수료

현재 고등기술연구원 선임연구원  
(E-mail : janges95@iae.re.kr)

**원 종 철**



1986년 아주대학교 환경공학과 공학사  
1991년 건국대학교 환경공학과 공학석사  
2003년 건국대학교 환경공학과 공학박사

현재 수도권매립지관리공사 연구개발처 처장  
(E-mail : wjc8294@slc.or.kr)